



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 198 60 041 A 1**

②1 Aktenzeichen: 198 60 041.0
②2 Anmeldetag: 23. 12. 1998
④3 Offenlegungstag: 29. 6. 2000

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 C 265/14
C 07 C 275/60
C 09 D 175/04
A 61 K 6/08
C 08 L 75/04

DE 198 60 041 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Bruchmann, Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Beck, Erich, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Renz, Hans,
Dr., 67149 Meckenheim, DE; Königer, Rainer, Dr.,
67061 Ludwigshafen, DE; Schwalm, Reinhold, Dr.,
67157 Wachenheim, DE; Lokai, Matthias, 67677
Enkenbach-Alsenborn, DE; Reich, Wolfgang, Dr.,
67133 Maxdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Durch Addition an Isocyanatgruppen als auch durch strahlungsinduzierte Addition an aktivierte C-C-Doppelbindungen härtbare Beschichtungsmittel
- ⑤7 Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (Aktivierte Doppelbindungen), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung tragen (Verbindungen I).

DE 198 60 041 A 1

Die Erfindung betrifft Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (nachstehend kurz als "Aktivierte Doppelbindungen" bezeichnet), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine aktivierte Doppelbindung, tragen (Verbindungen I).

Weiterhin betrifft die Erfindung strahlungshärtbare Zubereitungen und Beschichtungsmittel, die die Verbindungen I enthalten, Verfahren zur Beschichtung mit diesen Stoffen sowie mit diesen Verfahren hergestellte beschichtete Gegenstände.

Beschichtungsmittel auf Basis von isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen sind z. B. in Form von 2-K-Lacken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983, Carl-Hanser-Verlag München Wien, Seiten 540-561). Von den industriellen Verarbeitern von Beschichtungsmittelsystemen wie der Lackindustrie wird erwartet, daß die Beschichtungsmittelsysteme ein vielfältiges Anforderungsprofil erfüllen. Dies betrifft sowohl die Verarbeitungs- als auch die Gebrauchseigenschaften.

Bei den Verarbeitungseigenschaften kommt es wesentlich darauf an, daß die Beschichtungsmittelsysteme möglichst wenig Lösungsmittel enthalten, gleichzeitig jedoch eine niedrige Viskosität aufweisen. Die geringe Viskosität ist erforderlich, damit die Lacke problemlos mit üblichen Verfahren, z. B. durch Aufsprühen, auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen werden können. Der Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet Probleme, da bei der Verarbeitung der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergriffen werden müssen, um zu vermeiden, daß die Lösungsmittel, die beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, nicht in die Atmosphäre gelangen.

Weiterhin sollen die mit den Beschichtungsmitteln versehenen Gegenstände durch Bestrahlung mit UV-Strahlung härter sein. Insbesondere soll sich die Härte nach kurzer Bestrahlung mit relativ geringen Strahlendosen sprunghaft erhöhen, ohne daß eine längere Bestrahlung noch einen merklichen Anstieg der Härte bewirken würde. Bei den Systemen des Standes der Technik läßt sich diese Härtung nur mit sehr hohen Strahlendosen bewirken, d. h. die erforderlichen Verweilzeiten in den vorhandenen Bestrahlungsanlagen sind noch zu lang. Es werden deshalb Systeme benötigt, die Gruppen aufweisen, die unter Einwirkung von Strahlung in einer Polymerisationsreaktion mit möglichst geringen Strahlendosen, d. h. kurzen Belichtungszeiten, praktisch quantitativ abreagieren.

Weiterhin werden von den Verarbeitern in zunehmendem Maße sogenannte Dual-Cure-Systeme gefordert. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl strahlungshärtbar als auch durch einen zweiten, unabhängigen Härtungsmechanismus aushärtbar sind. Besonders gewünscht werden solche Systeme, die sich nach dem Auftrag des Beschichtungsmittel durch möglichst kurze Bestrahlung mit UV-Licht zu einem flexiblen Film, der staubtrocken ist, vorhärten lassen. Dieser Film soll dann im Verlauf einiger Tage durch einfache Lagerung an der Luft weiter aushärten, bis ein harter Film entstanden ist, der die endgültigen gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist. Diese Art der zweistufigen Härtung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es den Verarbeitern der Beschichtungsmittelsysteme die Möglichkeit gibt, in einem ersten Arbeitsschritt einen Gegenstand mit einem Film zu beschichten und diesen Film in einem zweiten Arbeitsschritt weiterzuverarbeiten, insbesondere dem bereits beschichteten Gegenstand nach der Bestrahlung unter Anwendung von Druck ein bestimmtes Profil zu verleihen. Die Filme bzw. Folien müssen also bei ihrer Verformung im zweiten Arbeitsschritt bereits ausgehärtet sein, so daß sie bei der Verformung nicht an den Werkzeugen kleben bleiben, andererseits dürfen sie jedoch noch nicht so hart sein, daß sie bei der Dehnung und Verformung reißen. Die so hergestellten beschichteten Gegenstände müssen danach noch eine Weile gelagert werden, bis die Beschichtung ihre endgültigen Gebrauchseigenschaften erreicht hat.

Was die Gebrauchseigenschaften angeht, so werden hier insbesondere folgende Anforderungen gestellt.

- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schlägen oder Abrieb,
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z. B. in Form von Wasserdampf), Lösemitteln und verdünnten Chemikalien,
- Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung,
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen,
- gute Haftung auf verschiedenartigen Untergründen wie Kunststoff, Holz, Glas, Keramik oder Metall.

Die nicht vorveröffentlichten Anmeldungen DE-A-197 41 781 und DE-A-198 14 874 betreffen strahlungshärtbare, Urethangruppen enthaltende Präpolymere, die als Beschichtungsmittel Verwendung finden. Sie enthalten jedoch keine freien Isocyanatgruppen.

Aus US 5300615 und US 5128432 sind ebenfalls Polyurethane mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen bekannt, die jedoch ebenfalls keine freien Isocyanatgruppen tragen.

Die EP-A-549116 und DE-A-38 19 627 betreffen Verbindungen, die sowohl Isocyanatgruppen als auch radikalisch polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten. Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man handelsübliche aliphatische Isocyanate zu solchen mit Urethdion-, Isocyanurat- oder Biurethgruppen enthaltenden dimerisiert bzw. trimerisiert und anschließend mit Hydroxyalkylacrylaten umgesetzt. Nachteilig an diesen Systemen ist, daß sie eine sehr hohe Viskosität aufweisen und die Verarbeitung nur unter Zusatz hoher Lösemittelmengen erfolgen kann.

Aus der US 5739251 sind ebenfalls Urethane aus Alkoholen, enthaltend beta,gamma-ethylenisch ungesättigte Ethergruppen, die praktisch frei von Isocyanatgruppen sind, sowie von diesen Urethanen abgeleitete Allophanate bekannt.

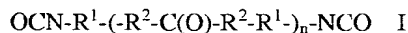
Die vorgenannten beta, gamma-ungesättigten Verbindungen weisen jedoch insbesondere den Nachteil auf, daß sie eine hohe Viskosität aufweisen und für sich nicht UV-strahlungshärtbar sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Verbindungen bereitzustellen, mit denen sich Beschichtungsmittelsysteme herstellen lassen, die das vorgenannte Anforderungsprofil im Hinblick auf die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften aufweisen. Insbesondere sollen die Beschichtungsmittelsysteme eine niedrige Viskosität bei geringem Lösungsmittelgehalt aufweisen und als Dual-Cure-Systeme einsetzbar sein, bei dem die Strahlungshärtung

mit geringeren Strahlendosen quantitativ durchgeführt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind im allgemeinen im wesentlichen frei von Urethdion-, Biureth- oder Isocyanuratgruppen.

Bevorzugte Verbindungen I sind somit solche der allgemeinen Formel I



in der

n eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5

R¹ eine divalente aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₅- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit

R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- steht und einmal für N-C(O)-R³, wobei R³ für einen von einem Alkohol durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol als funktionelle Gruppen neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung trägt, bedeutet.

Bei den Resten R¹ handelt es sich bevorzugt um solche, die sich durch Abstraktion der Isocyanatgruppe von üblichen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ableiten. Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um aliphatische Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetra-methylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2, 6-Toluylendiisocyanat, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1, 5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, oder Diphenylether-4, 4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylen-diisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat Tetramethylxylendiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.

Bei den Alkoholen A, von denen sich der Rest R³ ableitet, handelt es sich z. B. um Ester aus α,β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (im folgenden kurz "(Meth)Acrylsäure"), Crotonsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinyllessigsäure und Polyolen mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen und wenigstens 2 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Di-trimethylolpropan, Erythrit und Sorbit, sofern der Ester wenigstens eine, gegenüber Isocyanat reaktive OH-Gruppe aufweist. Weiterhin können sich die Reste R³ auch von den Amid- oder Amiden der (Meth-)Acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und den Vinyldiethern der vorgenannten Polyole ableiten, sofern sie noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylat-polyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 als Reaktivkomponenten geeignet.

Bevorzugt leiten sich die Reste R³ von Alkoholen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythrit- und -tri(meth)acrylat ab. Besonders bevorzugt ist der Alkohol A ausgewählt aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 1, 4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat. Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxopentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamid wie N-Hydroxymethylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimid wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

Die Isocyanatgruppen der Verbindungen I können auch in verkappter Form vorliegen. Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich z. B. Oxime, Phenole, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99 und Prog. Org. Coat 9 (1981), 3-28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Die Verbindungen I kommen bevorzugt in Form von Mischungen (Mischungen I) zur Anwendung, enthaltend

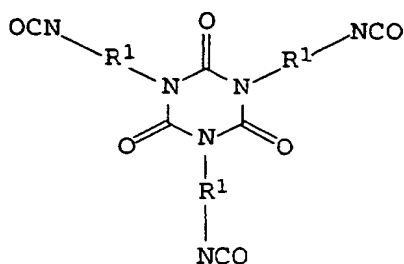
a1) 1 bis 100 Gew.-% Verbindungen I

a2) 0 bis 99 Gew.-% einer sonstigen Verbindung, die neben einer oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biureth-, Allophanat-, Carbodiimid-, Urethonimin-, Urethdion- und Isocyanuratgruppen enthält.

Isocyanate, die neben den Verbindungen I in den Mischungen I enthalten sein können, sind aliphatische und aromatische Diisocyanate und insbesondere höherfunktionelle Polyisocyanate (Polyisocyanate a2) der folgenden Gruppen:

a2.1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und/oder araliphatischen Diisocyanaten, die auch zum Aufbau der Verbindungen I eingesetzt werden können. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4, 5. (Isocyanate a2.1)

Vor allem kommen Isocyanurate der allgemeinen Formel (II)



II

oder die sich davon ableitenden oligomeren Formen in Betracht, bei denen R^1 die gleiche Bedeutung wie bei Verbindungen der Formel I hat.

a2.2) Urethdiongruppen enthaltende Diisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Poly-Urethdiondiisocyanaten handelt es sich um Dimerisierungsprodukte der -Diisocyanate (Isocyanate a2.2).

a2.3) Biurethgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biurethgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 4,5 auf (Isocyanate a2.3).

a2.4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die frei sind von radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind. Derartige Verbindungen sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen C_1 - bis C_{20} -Monoalkoholen, mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin oder deren Gemischen. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5 (Isocyanate a2.4).

a2.5) Isocyanate, abgeleitet von einem Molekül eines Alkohols A und einem Molekül eines Polyisocyanats, wie es zur Herstellung der Verbindungen I eingesetzt wird (Isocyanate a2.5).

a2.6) Oxadiaziniriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiaziniriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar. (Isocyanate a2.6)

a2.7) Carbodiimid- oder Urethonimin-modifizierte Polyisocyanate (Isocyanate a2.7).

Die Isocyanatgruppen der genannten Polyisocyanate (a2.1) bis (a2.7) können auch teilweise mit Monoalkoholen umgesetzt sein.

Der Gehalt an Aktivierten Doppelbindungen der Verbindungen I, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2 beträgt im allgemeinen 0,002 bis 20 Gew.-%, und bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%.

Der Gehalt an Isocyanatgruppen der Komponenten a1 und a2, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2, beträgt im allgemeinen 0,1 bis 40, und bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%.

Bei der Angabe des Gehalts an Doppelbindungen wird eine Molmasse von 24 g/mol und bei der Angabe des Isocyanatgehalts in Gew.-% eine von 42 g/mol zugrunde gelegt.

Das Verhältnis der Aktivierten Doppelbindungen der Verbindungen I zu den Isocyanatgruppen der Mischungskomponenten a1 und a2 beträgt im allgemeinen 50 : 1 bis 0,02 : 1 und bevorzugt 10 : 1 bis 0,1 : 1.

Besonders bevorzugt sind solchen Mischungen I, die die Komponenten a1 und a2.1 bis a2.7 in folgender Zusammensetzung enthalten:

Komponente a1 : 5–95 Gew.-%

Komponente a2.1 : 5–60 Gew.-%

Komponente a2.5 : 0–60 Gew.-%

Die Mischungen I weisen üblicherweise Viskositäten (gemessen bei 23°C) von weniger als 50000 mPas, bevorzugt von 100–30000 mPas auf.

Die Verbindungen I können hergestellt werden, indem man die Polyisocyanate und die Alkohole A, von denen sich die Verbindungen I ableiten, bei Reaktionstemperaturen von 0 bis 280, bevorzugt bei 20 bis 250°C, in Gegenwart eines die Allophanatbildung fördernden Katalysators, also beispielsweise einer Zink-organischen Verbindung, wie Zink-Acetylacetonat oder Zink-2-ethylcaproat, oder einer Tetraalkylammonium-Verbindung, wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-hydroxid oder wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat, umsetzt.

Die Mengen der Ausgangsverbindungen werden so gewählt, daß die Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Das Molverhältnis des eingesetzten Polyisocyanats zu eingesetztem Alkohol A beträgt im allgemeinen 1 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 20 : 1.

Zur Stabilisierung der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Verbindungen I) werden vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren der Reaktion zugesetzt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Behinderung der radikalischen Polymerisation geeigneten Verbindungen, z. B. um Hydrochinone oder Hydrochinonmonoalkylether, 2,6-Di-tert.-butylphenole, wie 2,6-Di-tert.-butylkresol, Nitrosamine, Phenothiazine oder Phosphorsäureester.

Die Umsetzung kann sowohl lösungsmittelfrei als auch unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als

Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, C₁-C₄-Alkylester der Essigsäure wie Ethylacetat oder Butylacetat in Betracht. Bevorzugt wird die Umsetzung lösungsmittelfrei durchgeführt.

Zunächst bilden sich bei der Umsetzung die entsprechenden Isocyanate a2.5 und hieraus die Verbindungen I mit einer Allophanatgruppe. Diese können zu Verbindungen mit mehr als einer Allophanatgruppe weiteragieren, beispielsweise den Verbindungen der Formel I, in denen n größer 1 ist.

Der Reaktionsfortschritt wird zweckmäßigerweise per Gelpermeationschromatographie (GPC) oder durch Bestimmung des NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung verfolgt. Wenn die Reaktionsmischung die gewünschte Zusammensetzung erreicht hat, kann die Reaktion durch Zugabe von Desaktivatoren abgebrochen werden. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise anorganische oder organische Säuren, die entsprechenden Säurehalogenide und Alkylierungsmittel. Beispielsweise anorganische Säuren, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat sowie Di-2-ethylhexylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können in Mengen von 1 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 150 Mol-%, bezogen auf die Mole an Katalysator, eingesetzt werden. Meistens werden nach Beendigung der Umsetzung noch vorhandene Reste an unumgesetzten Polyisocyanat bis auf einen Gehalt von unter 0,5% im Vakuum abdestilliert.

Üblicherweise wird die Reaktion abgebrochen, wenn die Reaktionsmischung, sofern man etwaige noch vorhandene Mengen an eingesetztem Polyisocyanat außer acht läßt, folgende Zusammensetzung aufweist:

- Verbindung I mit 1 Allophanatgruppe: 1 bis 100, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%,
- Isocyanate a2.5: 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,
- Isocyanate a2.1: 0 bis 90, bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%.

Aus den Reaktionsmischungen können die Verbindungen I mit Hilfe üblicher Trennmethoden isoliert werden, z. B. mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie. Meistens ist dies jedoch nicht erforderlich, denn die Nebenprodukte sind ebenfalls Wertprodukte, die in Beschichtungsmittelsystemen, die die Verbindungen I enthalten, üblicherweise enthalten sein können.

Die Verbindungen I oder Mischungen I können zum einen durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung ggf. in Gegenwart anderer radikalisch polymerisierbarer Verbindungen mit C-C-Doppelbindungen ausgehärtet werden, wobei die C-C-Doppelbindungen der Verbindungen I und ggf. der sonstigen vorhandenen radikalisch polymerisierbaren Verbindungen polymerisiert werden.

Weiterhin können die Verbindungen I oder Mischungen I durch Reaktion der Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion ausgehärtet werden (nachfolgend "Isocyanathärtung" genannt), z. B. indem man den Verbindungen I oder Mischungen I vor ihrer Anwendung weitere zusetzt, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktiv Gruppe enthalten, die mit den Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagiert oder indem man in Beschichtungen aus den Verbindungen I oder Mischungen I derartige Verbindungen aus einem gasförmigen Medium eindiffundieren läßt.

Die Isocyanathärtung kann durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Im allgemeinen sind hierfür Temperaturen bis 130°C geeignet, da es bei diesen Temperaturen möglich ist, nur die Isocyanathärtung zu bewirken, ohne daß die Polymerisation der C-C-Doppelbindung einsetzt.

Für den Fall, daß die Isocyanatgruppen in verkappter Form vorliegen, ist es meist ebenfalls erforderlich, die Isocyanatreaktion bei Temperaturen von 40 bis 200°C durchzuführen, um die Schutzgruppen abzuspalten.

Die Verbindungen oder Mischungen I können bereits ohne weitere Zusätze als Beschichtungsmittel und speziell als Dual-cure-Systeme eingesetzt werden, denn Filme dieser Beschichtungsmittel können sowohl mit Hilfe von energiereicher Strahlung, gegebenenfalls unter Zusatz von Photoinitiatoren, als auch mittels Isocyanathärtung ausgehärtet werden. Die Isocyanathärtung der Beschichtungen kann z. B. in einer Atmosphäre erfolgen, die in Form eines Gases Verbindungen enthält, die mit den Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren, also z. B. mittels Wasserdampf, Ammoniak oder Aminen. Bei der Härtung durch Wasserdampf (der in der Luft enthaltene Wasserdampf reicht bereits aus) reagiert ein Teil der Isocyanatgruppen zu Aminogruppen ab, und diese Aminogruppen reagieren mit den noch verbliebenen Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion zu Harnstoff- oder Biurethgruppen.

Meistens werden die Verbindungen I und Mischungen I in Form von strahlungshärtbaren Zubereitungen eingesetzt, die die üblichen Hilfsmittel enthalten, also z. B. Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe bzw. Pigmente und, sofern erforderlich, Photoinitiatoren und Stabilisatoren (im folgenden kurz: "Zubereitungen S").

Eine Variante der Erfindung sind Zubereitungen S, die

- a) 5 bis 95 Gew.-% einer Verbindung I oder einer Mischung I und
- b) 95 bis 5 Gew.-% einer von den Verbindungen I verschiedenen Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindung (Verbindungen S) enthalten.

Bei den Verbindungen S handelt es sich häufig um sog. Reaktivverdünner oder um Bindemittel, wie sie z. B. in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1-5, Ed. P. K. T. Oldring, London 1991, genannt sind.

Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid, weiterhin Vinylether, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolmono- und -divinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und -divinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, Cyclohexandimethanolmono- und -divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether, Vinylester wie Vinylacetat, -propionat, -stearat und -laurat und Vinylaromaten wie Vinyltoluol, Styrol, 2- und 4-Butylstyrol und 4-Decylstyrol sowie Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthaltende

Monomere, z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Tripropylenglykoldimethylether(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinmonoformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranylmethylacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Bevorzugte Reaktivverdünner sind di- oder polyfunktionelle Ester alpha, beta-ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen Di- oder Polyolen. Als Di- oder Polyolkomponente kommen beispielsweise die oben genannten Di- oder Polyole, die in Zusammenhang mit den Alkoholen A genannt wurden, in Frage. Im Unterschied zu den Alkoholen A weisen jedoch die Reaktivverdünner vorzugsweise keine freien OH-Gruppen mehr auf. Beispiele für derartige Reaktivverdünner sind Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1, 6-Hexandioldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Cyclohexandioldi(meth)acrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandi(meth)acrylat, ferner Trimethyloethantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritetra(meth)acrylat. Bevorzugt sind auch die Ester ethoxylierter Polyole, z. B. die Polyacrylate oder -methacrylate von alkoxyliertem Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit.

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil R der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin R-Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2, 6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen Komponenten mit aktivierten Doppelbindungen eingesetzt.

Sofern die Aushärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen wenigstens einen Photoinitiator, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie Methylantrachinon und tert.-Butylantrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Die vorgenannten Photoinitiatoren werden, sofern erforderlich, in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen I und S der erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt. Sofern die erfindungsgemäße Zubereitung mittels Elektronenstrahlung gehärtet wird, kann auf Photoinitiatoren verzichtet werden. Bei Anwendung der Elektronenstrahlungshärtung, der UV-Härtung in Kombination mit geeigneten Photoinitiatoren oder der thermischen Härtung können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Pigmente enthalten.

Es ist möglich, die Zubereitungen S direkt als Beschichtungsmittel einzusetzen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden aus den Zubereitungen S 2-Komponenten-Beschichtungsmittel hergestellt, indem man den Zubereitungen S vor der Verarbeitung eine Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen (im folgenden kurz "Verbindungen R") zusetzt.

Sofern die Isocyanatgruppen, die die Komponenten der Zubereitungen S tragen, nicht verkappt sind, erfolgt die Vermischung der beiden Komponenten zweckmäßigerweise längstens 24 h vor dem Auftrag des Beschichtungsmittels auf den zu beschichtenden Gegenstand.

Üblicherweise beträgt das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen 2 : 1 bis 0,5 : 1, bevorzugt 1,4 : 1 bis 0,7 : 1, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,1 : 1.

Bei den Verbindungen R handelt es sich im allgemeinen um solche, die als A-Komponente in üblichen 2-Komponenten-Polyurethan-Beschichtungsmassen enthalten sind, also beispielsweise niedermolekulare Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen und 2 bis 6 OH-Gruppen oder hydroxyfunktionelle Polymere (im folgenden kurz Polymere (A)).

Bei den Polymeren (A) handelt es sich z. B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus C_1 - bis C_{20} -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C_1 - bis C_{10} -Alkyl- (meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z. B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z. B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z. B. sogenannte Jeffamine, d. h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I, Mischungen I, Zubereitungen S und 2-Komponenten Beschichtungssysteme (im folgenden kurz als "Beschichtungsmittel" bezeichnet) eignen sich als Beschichtungsmittel für unterschiedliche Substrate.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen erweisen sich als besonders geeignet zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Form-

steine und Faserzementplatten, und insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen, sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate. Die Beschichtung der Substrate erfolgt in der Regel dadurch, dass man wenigstens eine erfindungsgemäße, strahlungshärtbare Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt. Dieser Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen der strahlungshärtbaren Zubereitungen auf das Substrat erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Räkeln, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel im Bereich von 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m². Das Aufbringen kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise jedoch nicht oberhalb 100°C erfolgen.

Im allgemeinen härtet man anschließend die Beschichtungen sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch dadurch, daß man die Isocyanatgruppen mit Luftfeuchtigkeit oder Verbindungen R reagieren läßt. Diese Vorgehensweise wird als Dual-Cure Verfahren bezeichnet.

Im Unterschied zur Strahlenhärtung, die innerhalb weniger Sekunden oder Bruchteilen von Sekunden abläuft, verläuft die Isocyanathärtung in der Regel langsam, d. h. sie ist bei Raumtemperatur erst oftmals nach Tagen abgeschlossen. Sie kann aber auch durch Auswahl geeigneter Katalysatoren, bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bis 130°C oder durch Zusatz geeigneter reaktiver Reaktionspartner beschleunigt werden.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.

Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungs-dosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser.

In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Beschichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.

Dabei geht man so vor, daß man

Ia. in Schritt Ia einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,

IIa. in Schritt IIa den Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird,

IIIa. in Schritt IIIa den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mechanisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und

IVa. in Schritt IVa den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet ist, durch Isocyanathärtung endhärtet

oder nach einem 2. Verfahren, bei dem man

Ib. in Schritt Ib einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,

IIb. in Schritt IIb den Film des Beschichtungsmittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet ist, vorhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren läßt,

IIIb. in Schritt IIIb den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mechanisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und

IVb. in Schritt IVb den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels den Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film endgehärtet wird.

Der Vorteil dieser Verfahren liegt darin, daß man die beschichteten Gegenstände unmittelbar im Anschluß an Schritt IIa bzw. IIb weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche nicht mehr klebt. Andererseits ist der vorgehärtete Film noch so flexibel und dehnbar, daß der Gegenstand noch verformt werden kann, ohne daß der Film dabei abplatzt oder reißt.

Selbst wenn keine Verformung des Gegenstandes vorgesehen ist, kann sich das sog. Dual-cure-Verfahren vorteilhaft erweisen, denn die mit dem vorgehärteten Film versehenen Gegenstände können besonders einfach transportiert und gelagert werden, z. B. in Stapeln. Darüberhinaus bietet das Dual-Cure-Verfahren den Vorteil, daß die Beschichtungsmassen in Dunkelbereichen (Bereiche, die für die Strahlung nicht zugänglich sind) chemisch nachhärten können und somit noch ausreichende Materialeigenschaften unabhängig von der Bestrahlung erreicht werden. Desweiteren härten Spritznebelniederschläge kleb- und emissionsfrei aus.

In Substraten aufgesaugtes Material, oder allgemein bei Verwendung saugfähiger Untergründe, härtet weggeschlagenes Material aus, so daß migrierbare oder extrahierbare Anteile vermieden werden.

Im Anschluß an Schritt III Häufig wird Schritt IVa so ausgeführt, daß werden die beschichteten Gegenstände noch ei-

nige Tage bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, um den Härungsprozeß zu beschleunigen, an der Luft gelagert werden. Während dieser Zeit reagieren, wie zuvor beschrieben, die Isocyanatgruppen mit Luftfeuchtigkeit oder ggf. der A-Komponente, wobei sich die Netzwerkdicke erhöht und der Film seine endgültigen Gebrauchseigenschaften erhält.

Die Verbindungen I, Mischungen I oder eine Zubereitung S sind insbesondere als Gießharz, Spachtelmasse, Photore-sistharz, Stereolithographieharz, Druckfarbe, Klebstoff, Dentalmasse, zur Herstellung photopolymerer Druckplatten oder als Harz für Verbundwerkstoffe einsetzbar.

Experimenteller Teil

1. Herstellung der Verbindungen I

1.1. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanato-acrylate 1-9 und des Vergleichsbeispiels 1 (V1) aus HDI und ungesättigten Monoalkoholen

Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisierter OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120°C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2.5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

1.2. Herstellung des Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanato-acrylats 10

Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisiertem 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 500 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators Zink-Acetylacetonat zu. Die Temperatur wurde anschließend langsam auf 120°C erhöht. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 550 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2.5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

Daten zum Endprodukt stehen in Tabelle 1.

1.3. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanato-acrylate 11 und 12 aus IPDI bzw. 1,3-BIC und ungesättigten Monoalkoholen

Die Diisocyanate wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisierter OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 100°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120°C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2.5 mbar von nicht umgesetztem Isocyanat befreit.

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

1.4. Vergleichsversuche

Herstellung von Urethanacrylaten analog zu EP 549 116 Hydroxyethylacrylat aus HDI-Polyisocyanat und HEA

625 g (1 mol) HDI-Polyisocyanat mit einer mittleren Funktionalität von ca. 3.5 und einem NCO-Gehalt von 22.0 Gew.-% (BASONAT[®]HI 100, BASF AG) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt, mit 200 ppm Dibutylzinn-dilaurat versetzt und auf 55°C erwärmt. Innerhalb 15 min wurden die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Hydroxyethylacrylat (stabilisiert) zugegeben und der Ansatz langsam auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 80°C nachgerührt.

Daten zu den Beschichtungsmitteln des Standes der Technik finden sich in Tabelle 2.

Abkürzungen:

IIDI = Hexamethylendiisocyanat

IPDI = Isophorondiisocyanat

1,3-BIC = 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan

HEA = Hydroxyethylacrylat

HPA = Hydroxypropylacrylat

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

GAMA = 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat

DBTL = Dibutylzinn-dilaurat

2. Herstellung und Prüfung von Lackformulierungen aus den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten als 1-Komponenten-Beschichtungssysteme

Die erfindungsgemäßen Produkte bzw. Vergleichsprodukte wurden, falls sie eine Viskosität von mehr als 500 mPa · s aufwiesen mit Butylacetat (BuAc) auf 500 mPa · s verdünnt. Die Proben wurden mit Filmziehrahen auf Glas oder Blech aufgezogen. 5

Die erfindungsgemäßen Produkte bzw. Vergleichsprodukte wurden auf unterschiedliche Weise gehärtet und geprüft:

UV-Bestrahlung

Die gegebenenfalls bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 5 mal bei 10 m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120 W/cm) bestrahlt. 10

Feuchtigkeitshärtung

Die Filme werden über mehrere Tage hinweg bei Raumtemperatur und 50%iger Luftfeuchtigkeit gelagert. 15

Tabelle 3 beschreibt das Ergebnis nach Härtung nur mit Luftfeuchtigkeit.

Tabelle 4 beschreibt das Ergebnis nach Härtung mit Luftfeuchtigkeit und UV-Härtung mit Luftfeuchtigkeit (Ergebnisse s. Tabelle 3) oder mit UV-Bestrahlung und anschließender Nachhärtung mit Luftfeuchtigkeit (Ergebnisse: Tabelle 4) gehärtet. Höherviskose Lackmischungen wurden mit Butylacetat (BuAc) auf 500 mPa · s verdünnt. Die Lacke wurden mit Filmziehrahen auf Glas oder Blech aufgezogen. 20

Prüfmethoden

- Pendeldämpfung (PD, in Anzahl Schwingungen): Lack auf Glas als Substrat (DIN 53157) bei einer Lackschichtdicke, trocken, von ca. 30 µm im Fall der Lufthärtung und mit ca. 50 µm im Fall der UV-Härtung. 25
- Erichsentiefung (ET; DIN 53156, in mm Tiefung): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1 mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke 25 bis 30 µm.
- Haftung mit Gitterschnitt (HmG; DhN 53151, in Noten): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1 mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke, trocken, 25 bis 30 µm. Die Beurteilung erfolgt mit Hilfe einer Notenskala von 0 bis 5 (0 = beste Note) 30

3. Zweikomponenten-Lacksysteme unter Zusatz von NCO-reaktiven Verbindungen

Das erfindungsgemäße Produkt Nr. 6 (s. Tabellen 1 und 5) wurde mit dem hydroxifunktionellen Vinylpolymerisat (Lumitol® H 136, BASF) zum einen entsprechend dem stöchiometrischen OH/NCO-Verhältnis, zum anderen in gleichen Mengenverhältnissen zum Vergleichsversuch gemischt. Als Vergleich wurde ein Klarlack auf Basis desselben Acrylatharzes in Kombination mit dem Polyisocyanathärter (Basonat® P LR 8901, BASF) geprüft. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. 35

Mit einem Filmziehrahen wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden unter Normklima gehärtet. 40

Die bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 9 mal bei 15 m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120 W/cm) bestrahlt.

Die erhaltenen Lackeigenschaften sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßt. 45

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und ungesättigten Monoalkoholen

Produkt Nr.	Isocyanat	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol %)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.%)	NCO-Gehalt nach Destillation (Gew.%)	Viskosität bei 23°C (mPas)
1	HDI	HEA	5	40.8	20.1	520
2	HDI	HEA	10	39.0	18.5	310
3	HDI	HEA	15	35.6	17.4	290
4	HDI	HEA	20	33.3	16.7	260
5	HDI	HEA	20	26.7	15.8	1790
6	HDI	HEA	40	21.6	13.5	810
7	HDI	HEA	50	16.8	11.8	1640
8	HDI	HPA	20	32.8	16.0	345
9	HDI	HEMA	30	23.2	14.2	1290
10	HDI	GAMA	20	36.8	12.8	890
11*)	IPDI	HEA	20	30.1	—	5680
12	1,3-BIC	HEA	20	30.4	15.0	27500
V 1 (Vergleich)	HDI	Allylalkohol	20	34.0	17.8	240

*) : Das Reaktionsgemisch wurde nicht destilliert

Tabelle 2

Urethanacrylate als Vergleichsprodukte

Vergleich Nr.	Menge HEA (g)	Mol HEA	HEA-Anteil (Gew.%)	NCO-Gehalt (Gew.%)	Viskosität 23°C (mPas)
V2	75.6	0.65	10.8	15.3	12220
V3	116.0	1.0	15.7	13.2	24200
V4	232.0	2.0	27.1	6.2	220000

V2 wurde gemäß den Angaben in der EP 549 116 hergestellt, die Produkte V3 und V4 wurden auf einen höheren Doppelbindungsanteil ausgelegt.

Der Anteil an Acrylat ist bei diesen Produkten im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen I (Anteil beim einfachsten Allophanat = 25.7 Gew.-%) geringer, trotzdem sind die Viskositäten bereits sehr hoch.

Tabelle 3: Feuchtigkeithärtung ohne UV

Produkt	Urethanacrylat Laromer LR 8987 (BASF) (Vergleich)	1	2	3	4	5
Viskosität	4000	520	310	290	260	1790
23°C (mPas)						
NCO-Wert	0	13,2	18,5	17,4	16,7	15,8
(Gew.%)						
Lackrezept	50 T Produkt	50 T Produkt	50 T Produkt	50 T Produkt	50 T Produkt	50 T Produkt
	8 T BuAc	1,5 T BuAc				5,6 T BuAc
	0,5 T DBTL	0,5 T DBTL	0,5 T DBTL	0,5 T DBTL	0,5 T DBTL	0,5 T DBTL
	10%ig in BuAc	10%ig in BuAc	10%ig in BuAc	10%ig in BuAc	10%ig in BuAc	10%ig in BuAc
PD nach 24h	nicht härbar	29	23	24	25	25
PD nach 2d		105	44	30	29	56
PD nach 5d		142	54	32	30	61
PD nach 7d		138	49	32	31	68
PD nach 14d		138	49	32	31	
ET nach 24h		9	9	9	9	6,3
ET nach 7d		8,5	9	9	9	6,4

Ergebnis

Die erfindungsgemäßen Produkte 1-5 härten ohne Bestrahlung unter Luftfeuchtigkeitseinfluß zu klebfreien Filmen aus. Die Filme sind hochflexibel. Der Lösemittelanteil ist gegenüber dem Vergleichsversuchen deutlich reduziert. Das Urethanacrylat Laromer PR 8987 ohne freie NCO-Gruppen härtet unter den Bedingungen nicht.

Tabelle 4

Härtung mit UV und anschließender Feuchtigkeitshärtung

5	Produkt	Urethanacrylat Laromer LR 8987 (Vergleich)	V3 (Vergleich)	V1 (Vergleich)	1	2	3	4
10	Viskosität 23°C (mPas)	4000	24200	240	520	310	290	260
15	NCO-Wert (Gew.%)	0	13,2	17,8	20,1	18,5	17,4	16,7
20	Lackrezept	50 T Produkt 8 T BuAc 2T Irgacure 184	50 T Produkt 14,5 T BuAc 2T Irgacure 184	50 T Produkt 2T Irgacure 184	50 T Produkt 1,5 T BuAc 2T Irgacure 184	50 T Produkt 2T Irgacure 184	50 T Produkt 2T Irgacure 184	50 T Produkt 2T Irgacure 184
25								
30	PD nach 24h	128	42	nicht prüfbar	46	69	71	63
35	PD nach 7d	129	139	20	146	144	144	143
40	ET nach 24h	3,8	8,5	nicht prüfbar	9	9	9	9
45	ET nach 7d	3,7	4,5	9	3,9	4	4	4,4
	HmG nach 24h	5	0	nicht prüfbar	0	0	0	0
	HmG nach 7d	5	1	1	1	1,5	0,5	1

Irgacure® 184: Photoinitiator der Fa. Ciba-Spezialitätenchemie

Ergebnis

Die erfindungsgemäßen niedrigviskosen Produkte 1-4 zeigen ähnliche Härtungscharakteristiken wie das hochviskose Urethanacrylat V3, der Lösemittelanteil ist jedoch deutlich reduziert.

Härteverlauf, Flexibilität und Haftung auf Metall sind vergleichbar gut. Nach UV-Bestrahlung sind die erfindungsgemäßen Produkte klebfrei ausgehärtet. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit erfolgt ein starker Härteanstieg. In der Härte werden die Vergleichsprodukte noch übertroffen.

Das NCO-freie Urethanacrylat (Laromer) erhält seine End Eigenschaften bereits unmittelbar nach der Bestrahlung. Die Härte ist jedoch geringer als bei den erfindungsgemäßen Produkten, die Haftung auf verschiedenen Untergründen ist erheblich schlechter.

Das Allophanat auf Basis Allylalkohol (V1) härtet unter den Standardbedingungen der UV-Bestrahlung nicht, die Härtung erfolgt hier über die Reaktion von NCO mit Luftfeuchtigkeit. Die mechanischen Werte dieser Beschichtungen sind ungenügend.

Tabelle 5

Lackrezepturen

Klar-lack-Nr.	1 (Ver-gleich)	2	3 (Ver-gleich)	4
	stöchio-metrisch	stöchio-metrisch	mengen-gleich zu 2	mengen-gleich zu 1
Lumitol H 136	100	100	100	100
Basonat P LR 8901	35,7		52,9	
Produkt Nr. 6		52,9		35,7
Irgacure 184		2,5		2,1

Acrylatharz:Lumitol® H 136, Festgehalt = 70 Gew.%,
OH-Zahl = 136 mgKOH/g

Polyisocyanat:Basonat® P LR 8901, aliphatisches Polyisocyanat auf Basis HDI, Festgehalt = 100 Gew.-%, NCO = 20 Gew.-%, Viskosität = 700 mPa · s (23°C).

Tabelle 6

Lackprüfungen

Klarlack-Nr.	1 (Ver-gleich)	2	3 (Ver-gleich)	4
Staubtrock-nung [min.]	>120	3	>120	0
Sandtrock-nung [h]	20	0	27	0,5
Durchtrock-nung [h]	16	0,5	20	0,5
Gelierzzeit [h]	38	63	44	50

Die formulierten Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Härter sind im Vergleich zum konventionellen Lack unmit-telbar nach der UV-Bestrahlung weiterverarbeitbar (staubtrocken).

Ohne Bestrahlung weisen die erfindungsgemäßen Naßlacke eine längere Verarbeitungszeit auf, was durch die längeren Gelierzzeiten deutlich wird.

Tabelle 7

Lösemittelbeständigkeit der Lacke nach UV-Bestrahlung und forcierter Trocknung (15 h bei 60°C)

Klarlack-Nr.	1 (Vergleich)	2	3 (Vergleich)	4
Acetonbeständigkeit nach 2 min.	A1/B2	A0/B1	A1/B2	A1/B1
Xylolbeständigkeit nach 30 min.	A1/B2	A0/B0	A1/B2	A0/B1

Der Lackfilm wird mit einem lösemittelgetränkten Wattepad über den angegebenen Zeitraum belastet. Die Verdunstung des einwirkenden Lösemittels wird dabei durch Beaufschlagung einer Abdeckschale verhindert. Nach Entfernung des Pads wird das resultierende Schadensbild wie nachstehend beschrieben beurteilt.

Bewertung A: = Veränderung des Films

A/0 = keine sichtbare Veränderung

A/1 = gerade noch sichtbare Veränderung (leichte Quellung)

A/2 = deutlich sichtbare Veränderung (starke Quellung)

A/3 = deutlich sichtbare Veränderung (sehr starke Quellung, Fläche bis ca. 50% gerunzelt)

A/4 = Film völlig aufgelöst

Bewertung B: = Härte des Films

B/0 = keine Veränderung der Nagelhärte

B/1 = in den Film kann unter starkem Druck mit dem Fingernagel eingedrungen werden

B/2 = in den Film kann unter leichtem Druck mit dem Fingernagel eingedrungen werden

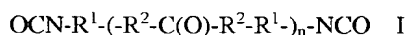
B/3 = Film ist völlig erweicht

Die Lösemittelbeständigkeiten der formulierten Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Härter nach forcierter Trocknung sind gegenüber den Vergleichsversuchen deutlich verbessert.

Patentansprüche

1. Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (Aktivierte Doppelbindungen), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung tragen (Verbindungen I).

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel I



in der

n eine ganze Zahl von 1 bis 10

R¹ eine divalente aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₅- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit

R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- steht und einmal für N-C(O)-R³, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A als funktionelle Gruppe neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung trägt, bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem Alkohol A um einen Ester aus einem aliphatischen oder aromatischen Polyol und Acryl- oder Methacrylsäure, um ein Amid aus einem Aminoalkohol und Acryl- oder Methacrylsäure oder einen Vinylether, abgeleitet von einem aliphatischen oder aromatischen Polyol handelt.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem aliphatischen oder aromatischen Polyol um ein Di-, Tri- oder Tetrol mit 2 bis 20 C-Atomen oder um ein Polyether- oder Polyesterpolyol oder um ein Polyacrylat-polyol mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 handelt.

5. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der Rest R³ von Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat abgeleitet ist.

6. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei es sich bei dem Isocyanat um Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat, Di(isocyanatocyclohexyl)methan oder 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan handelt.

7. Mischungen, enthaltend
 - a1) 1 bis 100 Gew.-% Verbindungen I
 - a2) 0 bis 99 Gew.-% einer sonstigen Verbindung, die neben einer oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biureth-, Allophanat-, Cabodiimid-, Urethionin-, Urethdion- und Isocyanuratgruppen enthält (Mischungen I).
8. Mischungen nach Anspruch 7, wobei der Gehalt an Aktivierten Doppelbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2, 0,02 bis 20 Gew.-% beträgt.
9. Mischungen nach Anspruch 7 oder 9, wobei der Gehalt an Isocyanatgruppen der Komponenten a1 und a2, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2, 0,1 bis 40 Gew.-% beträgt.
10. Mischungen nach den Ansprüchen 7 bis 9, wobei das Verhältnis der Aktivierten Doppelbindungen zu den Isocyanatgruppen der Mischungskomponenten a1 und a2 50:1 bis 0,02:1 beträgt.
11. Zubereitungen S, enthaltend
 - a) 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung I oder einer Mischung I
 - b) 99 bis 1 Gew.-% einer von den Verbindungen I verschiedenen Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindung (Verbindungen S).
12. 2-Komponenten-Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend, bezogen auf die Verbindungen (I) oder Mischungen (I), Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe (Verbindungen R), mit der Maßgabe, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen 0,5 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, wobei man ein Diisocyanat mit einem Alkohol, der neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung trägt, bei einer Temperatur von 80 bis 280°C umsetzt.
14. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I einer Zubereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12 beschichtet, gegebenenfalls in einer Polyadditionsreaktion der Isocyanatgruppen vorhärtet und anschließend mit energiereicher Strahlung bestrahlt.
15. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I, einer Zubereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12 beschichtet und auf eine Temperatur bis 130°C erwärmt.
16. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I einer Zubereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12 beschichtet und in einer Atmosphäre, die Wasserdampf, Ammoniak oder Amine enthält, aushärtet.
17. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, wobei man
 - Ia. in Schritt Ia einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,
 - IIa. in Schritt IIa den Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird,
 - IIIa. in Schritt IIIa den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mechanisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und
 - IVa. in Schritt IVa den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet ist, endhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren läßt.
18. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, wobei man
 - Ib. in Schritt Ib einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,
 - IIb. in Schritt IIb den Film des Beschichtungsmittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet ist, vorhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren läßt,
 - IIIb. in Schritt IIIb den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mechanisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und
 - IVb. in Schritt IVb den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels den Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film endgehärtet wird.
19. Beschichtete Gegenstände, erhältlich nach den Beschichtungsverfahren nach den Ansprüchen 14 bis 18.
20. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung I, eine Mischung I oder eine Zubereitung S als Gießharz, Spachtelmasse, Stereolithographieharz, Druckplatte, Druckfarbe, Klebstoff oder Dentalmasse oder als Harz für Verbundwerkstoffe einsetzt.

- Leerseite -